





**THERMOSENSITIVE COMPOSITION AND METHOD OF USING THERMOSENSITIVE COMPOSITION FOR  
MANUFACTURE OF LITHOGRAPHIC PRINTING FORM****Patent number:** JP11506550T**Publication date:** 1999-06-08**Inventor:****Applicant:****Classification:****- international:** B41C1/10; B41M5/36; B41N1/14; C08K5/07; C08K5/16; C08L101/00; G03F7/004; G03F7/039; B41C; B41C1/10; B41M5/36; B41N1/12; C08K5/00; C08L101/00; G03F7/004; G03F7/039(IPC1-7); G03F7/004; B41C1/10; B41N1/14; C08K5/07; C08K5/16; C08L101/00; G03F7/039**- european:****Application number:** JP19970537850T 19970422**Priority number(s):** WO1997GB01117 19970422; GB19960008394 19960423; GB19960014693 19960712; WO1996GB01973 19960813; GB19970000884 19970117**Also published as:** RU2153986 (C2)  
 ES2181120T (T3)  
 CA2225567 (C)  
 AU707872 (B2)**Report a data error here**

Abstract not available for JP11506550T

Abstract of corresponding document: RU2153986

polygraphy. SUBSTANCE: coat on lithographic substrate contains complex of phenolic resin insoluble in developer and composition forming thermosensitive complex with phenolic resin. The complex is less soluble in developer solution than phenolic resin unbound with complex. Upon heating at intensity corresponding to related pattern, complex is decomposed to release phenolic resin, which is soluble in developer solution. Difference between solubility of heated and unheated portions of phenolic resin is increased in case phenolic resin is bound with complex. Lithographic substrate preferably contains material absorbing laser radiation. There exists a lot of compositions forming thermosensitive complexes with phenolic resin, such as quinoline, benzothiazole, pyridine and imidazole compositions. Thermosensitive composition may be used for manufacture of matrices of positive working lithographic forms. EFFECT: improved quality of matrices manufactured from this composition. 41 cl, 1 tbl, 31 ex

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

**PCT**WORLD INTELLECTUAL PROPERTY ORGANIZATION  
International Bureau

## INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(51) International Patent Classification <sup>6</sup> : <b>B41C 1/10, B41M 5/36</b>		<b>A1</b>	(11) International Publication Number: <b>WO 97/39894</b>
			(43) International Publication Date: 30 October 1997 (30.10.97)
(21) International Application Number: <b>PCT/GB97/01117</b>		(74) Agent: MATTHEWS, Richard, Nordan; Ilford Limited, Town Lane, Mobberley, Knutsford, Cheshire WA16 7JL (GB).	
(22) International Filing Date: 22 April 1997 (22.04.97)			
(30) Priority Data:		(81) Designated States: AU, BR, CA, CN, CZ, GB, IL, JP, KR, NO, NZ, PL, RU, US, VN, European patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
9608394.4 23 April 1996 (23.04.96) GB			
9614693.1 12 July 1996 (12.07.96) GB			
PCT/GB96/01973 13 August 1996 (13.08.96) WO			
(34) Countries for which the regional or international application was filed: GB et al.		<b>Published</b>	
9700884.1 17 January 1997 (17.01.97) GB		With international search report.	
(71) Applicant (for all designated States except US): HORSELL GRAPHIC INDUSTRIES LIMITED [GB/GB]; Howley Park Estate, Morley, Leeds LS27 0QT (GB).		Before the expiration of the time limit for amending the claims and to be republished in the event of the receipt of amendments.	
(72) Inventors; and			
(75) Inventors/Applicants (for US only): PARSONS, Gareth, Rhodri [GB/GB]; 41 Healey Close, Batley, West Yorkshire WF17 8DH (GB). RILEY, David, Stephen [GB/GB]; 8 Reedsdale, 8 Reedsdale Drive, Gildersome, Morley, Leeds LS27 7JG (GB). HOARE, Richard, David [GB/GB]; 52 Gelderd Road, Birstall, Batley, West Yorkshire WF17 9PX (GB). MONK, Alan, Stanley, Victor [GB/GB]; 73 Park Road, Great Sankey, Warrington, Cheshire WA5 3EA (GB).			
(54) Title: HEAT-SENSITIVE COMPOSITION AND METHOD OF MAKING A LITHOGRAPHIC PRINTING FORM WITH IT			
(57) Abstract			
<p>There is described coated on a lithographic base a complex of a developer-insoluble phenolic resin and a compound which forms a thermally frangible complex with the phenolic resin. This complex is less soluble in the developer solution than the uncomplexed phenolic resin. However when this complex is imagewise heated the complex breaks down so allowing the non-complexed phenolic resin to the dissolved in the developing solution. Thus the solubility differential between the heated areas of the phenolic resin and the unheated areas is increased when the phenolic resin is complexed. Preferably a laser-radiation absorbing material is also present on the lithographic base. A large number of compounds which form a thermally frangible complex with the phenolic resin have been located. Examples of such compounds are quinolinium compounds, benzothiazolium compounds, pyridinium compounds and imidazoline compounds.</p>			

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11)特許出願公表番号

特表平11-506550

(43)公表日 平成11年(1999)6月8日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	F I
G 0 3 F 7/004	5 0 1	G 0 3 F 7/004 5 0 1
B 4 1 C 1/10		B 4 1 C 1/10
B 4 1 N 1/14		B 4 1 N 1/14
C 0 8 K 5/07		C 0 8 K 5/07
5/16		5/16
審査請求 有 予備審査請求 未請求(全 36 頁) 最終頁に続く		

(21)出願番号 特願平9-537850  
 (86)(22)出願日 平成9年(1997)4月22日  
 (85)翻訳文提出日 平成9年(1997)12月19日  
 (86)国際出願番号 P C T / G B 9 7 / 0 1 1 1 7  
 (87)国際公開番号 W O 9 7 / 3 9 8 9 4  
 (87)国際公開日 平成9年(1997)10月30日  
 (31)優先権主張番号 9 6 0 8 3 9 4 . 4  
 (32)優先日 1996年4月23日  
 (33)優先権主張国 イギリス (G B)  
 (31)優先権主張番号 9 6 1 4 6 9 3 . 1  
 (32)優先日 1996年7月12日  
 (33)優先権主張国 イギリス (G B)

(71)出願人 ホーセル・グラフィック・インダストリーズ・リミテッド  
 イギリス、エルエス27・0キューティ、リーズ、モーリー、ハウリー・パーク・エステイト  
 (72)発明者 パーソンズ, ギャレス・ロドリ  
 イギリス、ダブリューエフ17・8ディエイチ、ウエスト・ヨークシャー、パットリー、ヒーリー・クロース41番  
 (74)代理人 弁理士 青山 葆 (外2名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 感熱性組成物および該組成物を使用したリソグラフィックプリンティングフォームの作製方法

## (57)【要約】

現像剤不溶性フェノール樹脂および該フェノール樹脂と熱的に脆い錯体を形成する化合物の錯体をリソグラフィックベース上に塗布することが記載されている。しかし、この錯体がイメージ加熱されると、該錯体は崩壊し、錯体化されていないフェノール性樹脂は現像溶液に溶解する。このように、フェノール樹脂が錯体化されると、フェノール樹脂の加熱された領域と加熱されていない領域の溶解性の差が増大する。好ましくはレーザー吸収物質もリソグラフィックベース上に存在することである。フェノール樹脂と熱的に脆弱な錯体を形成する多くの化合物が確認されている。係る物質の例としてはキノリウム化合物、ベンゾチアゾリウム化合物、ピリジリウム化合物、およびイミダゾリン化合物がある。

**【特許請求の範囲】**

1. 水性現像剤可溶性ポリマー物質および該ポリマー物質の水性現像剤溶解性を減少させる化合物を含有する親油性、感熱性組成物であって、該組成物の水性現像剤溶解性が加熱により増加し、該組成物の水性現像剤溶解性が入射UV電磁線で増加しないことを特徴とする組成物。

2. 水性現像剤可溶性ポリマー物質が官能基、またはヒドロキシ、カルボン酸、アミノ、アミドおよびマレイイミドから選択される基を含有する請求項1記載の組成物。

3. 水性現像剤可溶性ポリマー物質がヒドロキシスチレンのポリマーまたはコポリマー、アクリル酸のポリマーまたはコポリマー、メタクリル酸のポリマーまたはコポリマー、マレイイミドのポリマーまたはコポリマー、無水マレイン酸のポリマーまたはコポリマー、ヒドロキシセルロース、カルボキシセルロースおよびフェノール樹脂から選択される請求項1記載の組成物。

4. 水性現像剤可溶性ポリマー物質がフェノール樹脂である請求項1記載の組成物。

5. 水性現像剤溶液が水性アルカリ溶液である請求項4記載の組成物。

6. ポリマー物質の水性現像剤溶解性を減少させる化合物が4級化されている少なくとも1つの窒素原子を含有する化合物である請求項1記載の組成物。

7. ポリマー物質の水性現像剤溶解性を減少させる化合物がヘテロ環式環に含まれている少なくとも1つの窒素原子を含有する化合物である請求項1記載の組成物。

8. ポリマー物質の水性現像剤溶解性を減少させる化合物がキノリンおよびトリアゾールから選択される請求項7記載の組成物。

9. ポリマー物質の水性現像剤溶解性を減少させる化合物がヘテロ環式環に含まれている少なくとも1つの4級化されている窒素原子を含有する化合物である請求項1記載の組成物。

10. ポリマー物質の水性現像剤溶解性を減少させる化合物がイミダゾリン

化合物、キノリニウム化合物、ベンゾチアゾリウム化合物およびピリジニウム化

合物から選択される請求項 9 記載の組成物。

11. キノリニウム化合物がシアニン染料である請求項10記載の組成物。

12. ベンゾチアゾリウム化合物がシアニン染料である請求項10記載の組成物。

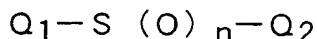
13. ポリマー物質の水性現像剤溶解性を減少させる化合物がトリアリールメタンである請求項 1 記載の組成物。

14. ポリマー物質の水性現像剤溶解性を減少させる化合物がカルボニル官能基を含有する化合物である請求項 1 記載の組成物。

15. ポリマー物質の水性現像剤溶解性を減少させる化合物がフラボン化合物から選択される請求項14記載の組成物。

16. ポリマー物質の水性現像剤溶解性を減少させる化合物がフラバノン、キサントン、ベンゾフェノン、N-(4-ブロモブチル)フタルイミド、2,3-ジフェニルー1-インデンオンおよびフェナントレンキノンから選択される請求項 1 記載の組成物。

17. ポリマー物質の水性現像剤溶解性を減少させる化合物が、  
一般式：



(式中、 $Q_1$ は置換されていてもよいフェニルまたはアルキル基、 $n$ は0、1または2を表し、 $Q_2$ はハロゲン原子またはアルコキシ基を表す)

の化合物である請求項 1 記載の組成物。

18. ポリマー物質の水性現像剤溶解性を減少させる化合物が、エチルーp-トルエンスルホネートおよびp-トルエンスルホニルクロライドから選択される請求項 1 記載の組成物。

19. ポリマー物質の水性現像剤溶解性を減少させる化合物が、アクリジンオレンジベース(C1ソルベントオレンジ15)である請求項 1 記載の組成物。

20. ポリマー物質の水性現像剤溶解性を減少させる化合物が、フェロセニウムである請求項 1 記載の組成物。

21. 親水性表面を有する支持体上にコートされた請求項 1 ないし20いずれか

に記載の組成物を含有するコーティングを有するポジティブワーキングリソグラフィックプリンティングフォーム前駆物質。

22. 該コーティングは、電磁線を優先的に吸収し、該電磁線を熱に変換するように適当に適合されている請求項21記載のリソグラフィックプリンティングフォーム前駆物質。

23. 該組成物が入射電磁線を吸収しそれを熱に変換することのできる電磁線吸収化合物を含有する請求項22記載のリソグラフィックプリンティングフォーム前駆物質。

24. 該コーティングが請求項1の組成物の下に配置されている付加層を有し、該付加層が入射電磁線を吸収しそれを熱に変換することのできる電磁線吸収化合物を含有している請求項22記載のリソグラフィックプリンティングフォーム前駆物質。

25. 請求項1記載の組成物のポリマー物質の水性現像剤溶解性を減少させる化合物が、入射電磁線を吸収しそれを熱に変換することのできる電磁線吸収化合物でもある請求項22記載のリソグラフィックプリンティングフォーム前駆物質。

26. 電磁線吸収化合物がカーボンブラックである請求項23または請求項24記載のリソグラフィックプリンティングフォーム前駆物質。

27. 電磁線吸収化合物が顔料である請求項23または請求項24記載のリソグラフィックプリンティングフォーム前駆物質。

28. 顔料が有機顔料である請求項27記載のリソグラフィックプリンティングフォーム前駆物質。

29. 顔料がフタロシアニン顔料である請求項28記載のリソグラフィックプリンティングフォーム前駆物質。

30. 顔料が無機顔料である請求項27記載のリソグラフィックプリンティングフォーム前駆物質。

31. 顔料がプルシアンブルー(Pussian Blue)、ヘリオゲングリーン(Heliogen

Green)またはニグロシン(Nigrosine)から選択される請求項27記載のリソグラフィックプリンティングフォーム前駆物質。

32. 電磁線吸収化合物がスクワリリウム、メロシアニン、シアニン、インドリジン、ピリリウム、または金属ジチオリンから選択される請求項23または請求項24記載のリソグラフィックプリンティングフォーム前駆物質。

33. 該別に設けられた電磁線吸収層が染料または顔料の薄層である請求項24記載のリソグラフィックプリンティングフォーム前駆物質。

34. 該別に設けられた電磁線吸収層が金属または金属酸化物の薄層である請求項24記載のリソグラフィックプリンティングフォーム前駆物質。

35. ポリマー物質の水溶性を減少させる化合物が、電磁線吸収化合物でもある、キノリニウム成分を含有するシアニンである請求項25記載のリソグラフィックプリンティングフォーム前駆物質。

36. 電磁線吸収化合物が600nmより長波長で吸収する請求項27、32または35に記載のリソグラフィックプリンティングフォーム前駆物質。

37. 請求項21ないし請求項36いずれかに記載の前駆物質に直接イメージ照射することからなるリソグラフィックプリンティングフォームの製造方法。

38. 電磁線がレーザーから発せられている請求項37記載の方法。

39. レーザーが600nmより長波長の電磁線を放つ請求項38記載の方法。

40. 熱が加熱体から出される請求項37記載の方法。

41. 請求項21ないし36いずれかに記載のプリンティングフォーム前駆物質に請求項37ないし40いずれかに記載の方法を適用して製造されたイメージ形成されたプリンティングフォーム。

**【発明の詳細な説明】**

感熱性組成物および該組成物を使用したリソ

グラフィックプリンティングフォームの作製方法

本発明はポジティブワーキングリソグラフィックプリンティングフォーム前駆物質、その使用方法およびそれを使用するためのイメージ形成可能な組成物に関する。リソグラフィックプリンティング技術は油と水の不混和性に基づいており、油性物質またはインクはイメージ領域により選択的に保持され、水または噴水溶液は非イメージ領域により選択的に保持される。適当に調製された表面が水で加湿され、そしてインクが塗布されると、イメージ領域はインクを吸収し、水をはじき、背景、すなわち非イメージ領域は水を保持する。そして、イメージ領域のインクはイメージが再生される物質の表面、例えば紙、布等に移動する。通常、インクは、ブランケットと呼ばれる中間物質に移動し、そのブランケットがインクをイメージが再生される物質表面に運ぶ。

一般に使用されているリソグラフィックプリンティングフォーム前駆物質はアルミニウム支持体に塗布された光感光性コーティングを有する。ネガティブワーキングリソグラフィックプリンティングフォーム前駆物質は光にイメージ露光されると、露光された領域が硬化する電磁線感光性コーティングを有している。現像時、コートされた組成物の非露光領域は除去され、イメージが残る。他方、ポジティブワーキングリソグラフィックプリンティングフォーム前駆物質はコートされた組成物を有しているが、それは適当な波長の光でイメージ露光されると、現像時、非露光領域よりも露光領域の方がより溶けやすくなる。この光により誘発された溶解性の差は光可溶化（photosolubilisation）と呼ばれている。多くの商業的に入手可能なポジティブワーキングプリンティングフォーム前駆物質はフェノール性樹脂とともにキノンジアジドで被覆されており、光可溶化によりイメージを再生する。いずれの場合も、プリンティングフォームそれ自体上のイメージ領域はインク受容性すなわち親油性（oleophilic）であり、非イメージ領域ま

たは背景は水受容性すなわち親水性である。



イメージと非イメージ領域間の区別は露光工程で生じ、その工程ではフィルムが真空でプリンティングフォーム前駆物質にかけられて接触を良好にする。次に、プリンティングフォーム前駆物質が紫外線を含む光源に露光される。ポジティブプリンティングフォーム前駆物質を使用する場合は、プリンティングフォーム前駆物質上のイメージに対応しているフィルム領域は不透明であり、プリンティングフォーム前駆物質は全く光に当たらない。一方、非イメージ領域相当するフィルム領域は透明であり、溶解性になり除去されるコーティング層まで光が透過する。

リソグラフィックプリンティングフォーム前駆物質の分野は最近さらに発展し、直接にレーザーアドレス可能なプリンティングフォーム前駆物質の調製に有用な電磁線感应性組成物が提供されている。デジタルイメージング形成は、写真透明体等のイメージングマスターを使用する必要がなく、プリンティングフォーム前駆物質をイメージ形成するのに使用できる。

ポジティブワーキングであり直接にレーザーアドレス可能なプリンティングフォーム前駆物質の例が、1987年11月24日発行のアメリカ合衆国特許4708925号に記載されている。イメージング層がフェノール性樹脂および電磁線感应性オニウム塩を含有するリソグラフィックプリンティングフォーム前駆物質を記載している。該特許に記載されているように、フェノール性樹脂とオニウム塩が相互作用し、オニウム塩の光分解によりアルカリ溶解性に戻るアルカリ不溶性組成物が作られる。プリンティングフォーム前駆物質は、イギリス特許第2082339号に詳述されているように、露光と現像との間にさらに加工ステップを使用して、ポジティブワーキングプリンティングフォーム前駆物質として、またはネガティブワーキングプリンティング前駆物質として利用可能である。合衆国特許第4708925号に記載されているプリンティングフォーム前駆物質は本質的にUV照射に感光性が有り、さらに可視および赤外線照射に感光させることができる。

直接ポジティブワーキングシステムとして利用できレーザーアドレス可能なプリンティングフォーム前駆物質のさらなる例が1994年12月13日発行のアメ

491046号に記載されている。これらの2つの特許はイメージ露光により、潜在性のブレンステッド酸を電磁線誘導分解し、樹脂マトリックスの溶解性を増大させることを記述している。アメリカ合衆国特許第4708925号に記載されているプリンティングフォーム前駆物質を使用して、これらのシステムは、イメージングや前現像の後にさらに加工ステップを付けてネガティブワーキングシステムとしてさらに利用できる。ネガティブワーキングプロセスにおいては、分解副生成物は続いて樹脂間の架橋反応を触媒するのに使用され、現像の前にイメージ領域を不溶性にする。アメリカ合衆国特許第4708925号におけるように、これらのプリンティングフォーム前駆物質は使用されている酸発生剤により本質的にUV照射感光性である。

直接イメージ形成されるポジティブワーキングプリンティング前駆物質として使用されている上記先行技術のプリンティングフォーム前駆物質は一つ以上の望ましい特徴に欠けている。記述されているプリンティングフォーム前駆物質のいずれも、作業室の照明条件を正當に考慮しなければ広範囲に扱えない。時間制限なくプリンティングフォーム前駆物質を取り扱うためには、望まれていないUV照射への露光を防ぐ特別に安全な照明条件が要求される。白色光源の出力スペクトルに依存する白色光作業条件の中でのみ限られた期間のみプリンティングフォーム前駆物質を利用できる。ワークフローをストリームライン化するために、制限のない白色光印刷室環境中でデジタルイメージングハードウェアやプリンティングフォーム前駆物質を利用することが望ましであろうし、UV感光性はこれらの領域では不都合であろう。さらに白色光操作は、目下、限定的な安全光条件下になければならない伝統的プレプレス領域における作業環境を改善するものとなる。

さらに両プリンティングフォーム前駆物質システムは、プレート特性を最適化し、現像剤溶解性、インク受容性、ランレングス、接着性をはじめ必要なリソグラフィックプレート性能パラメータの最高性能を提供するのに困難性を引き起こす要素に制約を有する。

アメリカ合衆国特許第4708925号に記載されているシステムにおいては、アル

カリ溶解性樹脂変性としても、組成物の追加分としても、照射するとオニウム塩の存在下にフェノール性樹脂を架橋するであろう官能基の存在が許されない。というのは露光時の可溶化の効果が減少するからである。

アメリカ合衆国特許第5491046号に記述されている組成物の本質的要求は、ネガティブワーキングモードにおいてシステムが使用できるようにレゾール樹脂とノボラック樹脂の両者が存在することである。これは、ネガティブワーキング特許実施例およびこの独占技術に由来する最初の商業化製品、コダックのパフォーマー (Performer) 製品に示されているように、このシステムに好都合なモードである。ネガティブワーキングポテンシャルの最適化は、該要求をしないポジティブワーキングモードのための最適化を制限する。

サーモグラフィレコーディング材料として有用な広範囲の熱溶解性組成物が1971年9月15日発行のイギリス特許第1245924号に開示されており、所定溶媒中におけるイメージ形成可能な層の所定の領域の溶解性は、レコーディング材料に接触して位置しているグラフィックのオリジナルの背景領域から透過または反射した強強度の可視光および／または赤外照射に間接的に短時間さらすことにより、層を加熱して増加させることができる。記述されているシステムは種々雑多であり、たくさんの異なったメカニズムで操作されており、水から塩素化有機溶媒までわたる色々な現像物質を使用している。水性現像性の開示組成物の範囲にはノボラック系フェノール樹脂を含有する組成物が含まれる。該特許はかかる樹脂を含有するコートされたフィルムが加熱により溶解性が増加することが示唆されている。組成物は、カーボンブラック、あるいはミノリブルー (C. I. ピグメントブルー-27) 等の熱吸収化合物を含有していてもよい。これらの材料はレコーディング媒体としてそれらを使用するのでイメージをさらに着色する。

しかしながら、イギリス特許第1245924号に記述されている組成物における溶解性の差の程度は、市販のポジティブワーキングリソグラフィックプリンティングフォーム前駆物質組成物に比べて非常に低い。標準的なリソグラフィックプリンティングフォーム前駆物質は、強力な現像溶液に対する優れた許容度、顧客

ユースのバリエーションに対して良好な丈夫さを発揮することができ、そして最

適化して高い現像剤溶液使用法および高い数の印刷くぼみを提供することができる。イギリス特許第1245924号の組成物により示されている非常に粗末な現像剤の寛容度のために、市販で手に入るリソグラフィックプリンティングフォーム前駆物質は不適當である。

我々は、上記した先行技術の欠点を示さない熱モードイメージング用の感熱性ポジティブワーキングプリンティングフォーム前駆物質としての応用に適した感熱性組成物を見出した。

本発明の組成物は、好ましくは適当な電磁線により、組成物を局部加熱することにより、さらされた領域の水性現像剤の溶解性の増大が引き起こされるという点において感熱性である。

それ故、本発明の一つの面によると、水性現像剤溶解性ポリマー物質（以下、「活性ポリマー」という）を含有する親油性感熱性組成物、およびポリマー物質の水性現像剤溶解性を減少させる化合物（以下、「可逆不溶化化合物(reversible insolubiliser compound)」という）が提供されるものであり、組成物の水性現像剤溶解性は加熱により増大し、組成物の水性現像剤溶解性は入射したUV電磁線により増大しないことに特徴づけられる。

本発明のさらに別の面によると、上記活性ポリマーおよび可逆不溶化化合物を含有する組成物からなり、親水性表面を有する支持体上にコートされたコーティング層を有する、ポジティブワーキングリソグラフィックプリンティングフォーム前駆物質（precursor）が提供されるものであり、組成物の水性現像剤溶解性は加熱により増大し、組成物の水性現像剤溶解性は入射したUV電磁線により増大しないことに特徴づけられる。

本発明の感熱性組成物の感度を増大させるために、添加成分、すなわち、入射した電磁線を吸収しそれを熱に変換できる電磁線吸収化合物（以下、「電磁線吸収化合物」という）を含有させることが有益である。

それ故、本発明のさらなる面は、選択的に電磁線を吸収し該電磁線を熱に転換するようにコーティング層が適当に設けられている、リソグラフィックプリン

ティングフォーム前駆物質である。

それ故、本発明の好ましい具体例によると、親水性表面を有する支持体上に、上記活性ポリマーおよび可逆不溶化化合物および電磁線吸収化合物を含有する親油性感熱性組成物を有する、感熱性ポジティブワーキングリソグラフィックプリンティングフォーム前駆物質が提供されるものであり、組成物の水性現像剤溶解性が加熱により増大し、組成物の水性現像剤溶解性が入射UV電磁線により増大しないことに特徴づけられる。

本発明の更なる好ましい具体例においては、コーティング層が親油性感熱性組成物の下に配置されている付加層を有し、該追加層が電磁線吸収化合物を含有している、感熱性ポジティブワーキングリソグラフィックプリンティングフォーム前駆物質が提供される。

本発明のさらに好ましい具体例においては、親水性表面を有する支持体上に、電磁線吸収化合物でもある上記活性ポリマーおよび可逆不溶化化合物を含有する親油性感熱性組成物を有する、感熱性ポジティブワーキングリソグラフィックプリンティングフォーム前駆物質が提供され、組成物の水性現像剤溶解性が加熱により増大し、組成物の水性現像剤溶解性が入射UV電磁線により増大しないことに特徴づけられる。

本明細書においては、組成物の水性現像剤溶解性が加熱により増大するというときは、それは実質的に増大する、すなわちリソグラフィックプリンティングプロセスにおいて有用な量で増大するということを意味している。組成物の水性現像剤溶解性が入射UV電磁線により増大しないというときは、実質的に増大しない、すなわちUV安全照明条件が採用されなければならないということを意味するであろう量で増大しないということを意味している。

プリンティングフォームは好ましくはリソグラフィックプレートであり、以下、それを引用する。

本発明のすべての好ましい具体例においては、ポジティブワーキングリソグラフィックプリンティングプレートは熱モードイメージングおよび加工後に得られる。コートされた組成物の水性現像剤溶解性は、活性ポリマーだけの溶解性の

点で、非常に減少する。続いて適当な電磁線に暴露される、組成物の加熱された

領域は現像溶液中でより可溶性になる。それゆえ、イメージ暴露されると、未暴露組成物と暴露組成物との溶解性の差に変化が生じる。そして、暴露領域は、組成物が溶解し、下のプレートの親水性表面が現れる。

本発明のコートされたプレートは、レコーディング材料に接しているグラフィックのオリジナルの背景領域から透過または反射した強強度電磁線の短時間露光により、間接的に熱イメージ形成されてもよい。

本発明の別の面においては、好ましくはプレートは、加熱体を使用してイメージ加熱されてもよい。例えば、プレート、裏面、あるいは好ましくは感熱性組成物を熱針により接触させてもよい。

本発明の別の面においては、好ましくはプレートをレーザーを直接露光し、コーティングをイメージ加熱してもよい。最も好ましくはレーザーは600nmを超えて放射する。

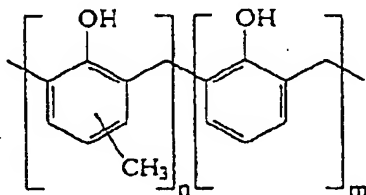
本発明がどのように作用しているかの理論的な説明に本発明が限定されることを意図していないが、熱的に脆弱な錯体は活性ポリマーと可逆不溶化化合物との間で形成されると信じられている。この錯体は可逆的に形成されていると信じられており、その錯体に熱をかけることによって錯体を破壊し、組成物に対して水性現像剤溶解性を復元することができる。本発明の使用に適したポリマー物質は錯体化が解除された (uncomplexed) 時、電子リッチな基を含有しており、ポリマー物質の水性現像剤溶解性を減少させる適当な化合物は電子プアーであると考えられている。組成物内の成分の分解は要求されておらず、または今まで行ってきた試験例では実質的な分解は全く起こっていないと考えられている。

本発明に適した活性ポリマーの官能基としては、ヒドロキシ、カルボン酸、アミノ、アミドおよびマレイイミド官能基が例示できる。広範囲のポリマー材料が本発明の使用に適しており、そのよなものとしてフェノール樹脂；4-ヒドロキシスチレンと、例えば3-メチル-4-ヒドロキシスチレンまたは4-メトキシスチレンとの共重合体；(メタ) アクリル酸と、例えばスチレンとの共重合体；マレイイミドと、例えばスチレンとの共重合体；ヒドロキシまたはカルボキシ官

能基化セルロース；無水マレイン酸と、例えばスチレンとの共重合体；無水マレ

イン酸の部分加水分解ポリマー等が例示できる。

最も好ましくは、活性ポリマーはフェノール樹脂である。本発明において特に有用なフェノール樹脂は、フェノール、C-アルキル置換フェノール（例えばクレゾールおよびp-ter-ブチルフェノール等）、ジフェノール（例えばビスフェノールA等）とアルデヒド（例えばホルムアルデヒド等）との縮合生成物である。縮合の調製ルートにより、種々の構造および特性を有するフェノール材料を形成できる。本発明において特に有用なものはノボラック樹脂、レゾール樹脂およびノボラック／レゾール樹脂混合物である。適当なノボラック樹脂の例は以下の一般構造式を有する。



適当なポリマー物質の水溶性を減少させる多くの化合物は、可逆不溶化合物として使用できる。

有用な可逆不溶化合物は窒素含有化合物であり、少なくとも1つの窒素原子がヘテロ環式環に含有されており、4級化されていてもよく、またはヘテロ環式環に4級化されて含有されているものである。

有用な4級化窒素含有化合物の例としては、クリスタルバイオレット（C. I. ベーシックバイオレット 3 (C I basic violet 3)）およびエチルバイオレット（Ethyl Violet）等のトリアリールメタン染料およびセトリミド（Cetrimide）等のテトラアルキルアンモニウム化合物である。

より好ましくは、可逆不溶化合物は窒素含有ヘテロ環式化合物である。

適当な窒素含有ヘテロ環式化合物の例はキノリン、およびトリアゾール、例えば1, 2, 4-トリアゾールである。

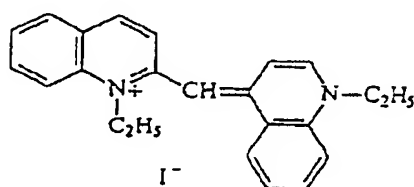
最も好ましくは、可逆不溶化合物は4級化されたヘテロ環式化合物である。

適当な4級化複素環式化合物の例は、モナゾリン（Monazoline）C、モナゾリン

〇、モナゾリンCYおよびモナゾリンT（それらすべてはモナ（Mona）社製）等のイミダゾリン化合物、1-エチル-2-メチルキノリニウム沃化物および1-エチル-4-メチルキノリニウム沃化物等のキノリニウム化合物、3-エチル-2-メチルベンゾチアゾリウム沃化物等のベンゾチアゾリウム化合物、およびセチルピリジニウム臭化物、エチルバイオロゲン（viologen）二臭化物、フルオロピリジニウムテトラフルオロボレート等のピリジニウム化合物である。

キノリニウムまたはベンゾチアゾリウム化合物は、染料A、キノルジンブルー（Quinoldine Blue）、および3-エチル-2-[3-(3-エチル-2-(3H)-ベンゾチアゾリルイデン)-2-メチル-1-プロペニル]ベンゾチアゾリウム沃化物等のカチオン性シアニン染料が有用である。

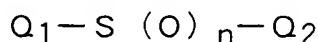
染料A



さらに有用な可逆不溶化化合物はカルボニル官能基含有化合物である。

適当なカルボニル含有化合物の例は、 $\alpha$ -ナフトフラボン、 $\beta$ -ナフトフラボン、2,3-ジフェニル-1-インデンオン、フラボン、フラバノン、キサントン、ベンゾフェノン、N-(4-ブロモブチル)フタルイミドおよびフェナントレンキノン等が挙げられる。

可逆不溶化化合物は下記一般式の化合物であってよい。



上記式中、 $Q_1$ は置換されていてもよいフェニルまたはアルキル基、 $n$ は0、1または2を表し、 $Q_2$ はハロゲン原子またはアルコキシ基を表す。

好ましくは $Q_1$ は $C_{1-4}$ アルキル基、フェニル基、例えばトリル基、または $C_{1-4}$ アルキル基を表す。好ましくは $n$ は1、または特に2を表す。好ましくは $Q_2$ は塩素原子または $C_{1-4}$ アルコキシ基、特にエトキシ基を表す。

別の有用な可逆不溶化化合物はアクリジンオレンジベース(acridine orange



base)(C I ソルベントオレンジ 15)である。

他の有用な可逆不溶化化合物はフェロセニウムヘキサフルオロフォスフェート等のフェロセニウム化合物である。

本明細書で定義しているように可逆不溶化化合物と相互作用する活性ポリマーに加えて、組成物はそのように相互作用しないポリマー物質を含有していてもよい。このようなポリマー物質のブレンドを有する組成物は、活性ポリマーが、添加ポリマー物質よりも低量（重量）で存在できるということに注意すべきである。ふさわしくは活性ポリマーは、組成物中に存在するポリマー物質の総重量にたいして、少なくとも10%、好ましくは少なくとも25%、より好ましくは少なくとも50%の量で存在する。しかしながら、最も好ましくは、活性ポリマーはこのように相互作用しないポリマー物質を除外して存在することである。

活性ポリマーおよび、存在させる時は、そのように相互作用しない添加ポリマー物質を含め、組成物の主要な割合は、ポリマー物質で構成されているのが好ましい。組成物の小さい方の割合は可逆不溶化化合物で構成されていることが好ましい。

本明細書で定義されているような主要な割合は、組成物総重量の、少なくとも50%が適当であり、好ましくは少なくとも65%、もっとも好ましくは少なくとも80%である。

本明細書で定義されているような少ない方の割合は、組成物総重量の、50%までが適当であり、好ましくは20%まで、もっとも好ましくは15%までである。

可逆可溶性化合物は、組成物総重量の、少なくとも1%、好ましくは少なくとも2%、好ましくは25%まで、より好ましくは15%までで構成されることが適当である。

そのため、可逆不溶化化合物の好ましい重量範囲は組成物総重量の2-15%として表してもよい。

該化合物と相互作用するポリマー物質は1種より多く存在してもよい。係る物質の割合はそれらの総含量をいうものである。同様に、そのように相互作用しない

いポリマー物質は1種より多く存在してもよい。係る物質の割合はそれらの総含

量をいうものである。同様に可逆可溶化化合物は 1 種より多く存在してもよい。係る物質の割合はそれらの総含量をいうものである。

水性現像剤組成物はポリマー物質の性質に依存する。水性リソグラフィック現像剤の共通の成分は界面活性剤、エチレンジアミン四酢酸の塩等のキレート化剤、ベンジルアルコール等の有機溶媒、無機メタシリケート等のアルカリ性成分、有機メタシリケート、水酸化物または重炭酸塩である。

好ましくは、ポリマー物質がフェノール樹脂の場合、水性現像剤は、無機または有機メタシリケートを含有するアルカリ性現像剤である。

6 つの簡単なテスト、テスト 1 ないし 6 を実施し、活性ポリマーおよび可逆不溶化化合物を含有する組成物および適当な水性現像剤が本発明の使用に適しているかどうかを決定する。

テスト 1. 可逆不溶化化合物の存在しない活性ポリマーを含有する組成物を親水性支持体上にコートし乾燥する。次に、その表面をインクで塗り上げる。均一なインクを塗られたコーティングが得られ、層として置かれるとその組成物は親油性である。

テスト 2. 可逆不溶化化合物の存在しない活性ポリマーを含有する組成物でコートされた親水性支持体を、適当な水性現像剤中で、トライアンドエラーで決定されるが代表的には 30 ないし 60 秒の間の適当な時間、室温で、適当な水性現像剤中で加工し、次にリンスし乾燥しインクで塗り上げる。もしインク表面が全く得られないと、その組成物は現像剤に溶解している。

テスト 3. 活性ポリマーおよび可逆不溶化化合物を含有する組成物を親水性支持体上にコートし、乾燥しインクで塗り上げる。均一なインクを塗られたコーティングが得られ、層として置かれるとその組成物は親油性である。

テスト 4. 活性ポリマーおよび可逆不溶化化合物を含有する組成物でコートされた親水性支持体を、適当な水性現像剤中で、トライアンドエラーで決定されるが代表的には 30 ないし 60 秒の間の適当な時間、室温で、適当な水性現像剤中で加工し、次にリンスし乾燥しインクで塗り上げる。

もし、均一にインクで塗られたコーティングが得られると、その組成物は現像溶

液に実質的に溶解しない。

テスト 5. 活性ポリマーおよび可逆不溶化化合物を含有する組成物でコートされた親水性支持体を、その組成物が適当な時間で適当な温度に到達するようにオープン中で加熱する。次に、それを室温でほどよい時間、適当な水性現像剤中で加工する。

次に、表面を乾燥し、インクで塗り上げる。インク表面が全く得られないと、加熱された組成物は現像剤に溶解している。

温度と時間はその組成物のために選択された成分およびそれらの比率に依存する。単純にトライアンドエラーの実験を行い、適当な条件を決定してもよい。このような実験がそのテストをパスさせるような条件を生じない場合、結論は、組成物は本テストをパスしないということになるに違いない。

好ましくは、代表的な組成物に対しては、活性ポリマーおよび可逆不溶化化合物を含有する組成物を、組成物の温度が 5 ないし 20 秒で 50 ないし 160℃ の温度に達するようにオープン中で加熱する。次に、それを適当な水性現像剤中で、トライアンドエラーで決定されるが代表的には 30 ないし 120 秒の間の適当な時間、室温で、適当な水性現像剤中で加工する。

最も好ましくは、活性ポリマーおよび可逆不溶化化合物を含有する組成物を、組成物の温度が 10 ないし 15 秒で 50 ないし 120℃ の温度に達するようにオープン中で加熱する。次に、それを適当な水性現像剤中で、30 ないし 90 秒の間、室温で、適当な水性現像剤中で加工する。

テスト 6. 活性ポリマーおよび可逆不溶化化合物を含有する組成物でコートされた親水性支持体を、トライアンドエラーで決定されるが代表的には 30 秒の間の適当な時間、U. V. 光に露光する。次にそれを適当な水性現像剤中で、トライアンドエラーで決定されるが代表的には 30 ないし 60 秒の間の適当な時間、室温で、適当な水性現像剤中で加工される。次に、表面を乾燥しインクで塗り上げる。もし、コーティングがインクで塗り上げられると、組成物の UV 照射誘導可溶化は全く起こっておらず、それゆえ、その組成物は普通の作業照明条件下

に対しては適当な耐性が有る。

もし、組成物がすべての6つのテストをパスすることができれば、本発明の使用に適している。

非常に多くの化合物、またはそれらの組み合わせは、本発明の好ましい実施態様において、電磁線吸収化合物として利用できる。

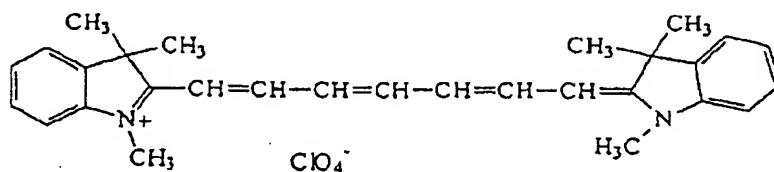
好ましい態様においては、電磁線吸収化合物は赤外線を吸収する。しかしながら、他の波長の電磁線(UV波長を除く)、例えばArイオンレーザー源からの488nm電磁線を吸収する他の物質は、その電磁線を熱に変換するのに使用できる。

電磁線吸収化合物は通常はカーボンブラックまたはグラファイト等のカーボンである。例えば、バスフ(BASF)社供給のヘリオゲングリーン(Heliogen Green)またはエヌエッチラボラトリ社(NH Laboratories Inc.)供給のニグロシンベースNG.1またはアルドリッチ社(Aldrich)供給のミロリブルー(Milori Blue)(C. I. ピグメントブルー)等の市場で入手できる顔料を使用することができる。

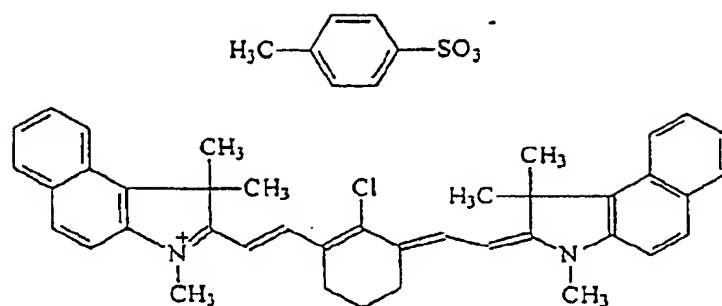
発明の好ましい方法においては、コートされたプレートをレーザーにより直接イメージ露光する。最も好ましくはレーザーは600nmより長波長の電磁線を放ち、電磁線吸収化合物は普通、赤外線吸収染料である。

好ましくは赤外線吸収化合物は、その吸収スペクトルが本発明の方法で使用されるレーザーの波長出力のところで重要であるものである。普通、それはフタロシアニン顔料等の有機顔料または染料であってよい。また、それはスクワリリウム、メロシアニン、シアニン、インドリジン、ピリリウム、または金属ジチオリン等の染料または顔料であってもよい。

このような化合物例としては：

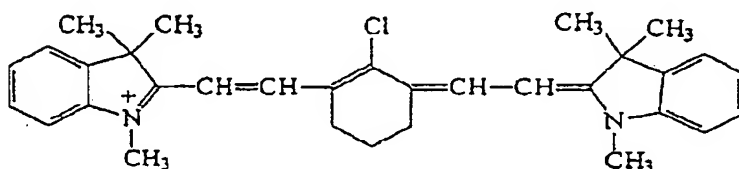


および染料B



および染料 C、K F 654 B P I N A (ピナ)、それはリーデル デ ハエン ユーケー (Riedel de Haen U K) 社 (英国、ミドルセックス) より供給され、下記構造を有すると信じられている：

Cl<sup>-</sup>



電磁線吸収化合物は、組成物総量の、少なくとも 1%、好ましくは少なくとも 2%、好ましくは 25% まで、より好ましくは 15% までからなることが適当である。磁線吸収化合物の好ましい重量範囲は組成物総重量の 2-15% と表してもよい。同様に、電磁線吸収化合物は 1 種より多く存在してもよい。その場合、係る化合物の総含量が、そのような化合物の割合となる。

好ましい具体例の一つにおいては、電磁線吸収化合物を含有する追加の層を使用できる。この多層構造は、イメージ形成層の機能に影響することなくより多量の吸収剤を使用できるので、高感度への路を提供することができる。原則として、希望の波長域において充分強力に吸収する電磁線吸収材料であればどんなものでも均一コーティングに含有または組み込むことができる。染料、金属および顔料 (金属酸化物を含む) を、蒸着層の形態で使用することができ、そのようなフィルム形成および使用の技術は当該技術分野、例えば E P 0652483 においてよく知られている。本発明において好ましい成分は、均一コーティングとして親水

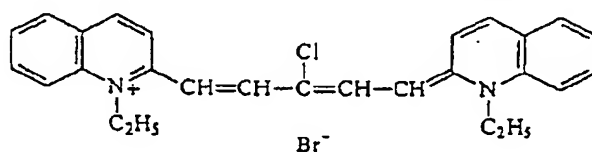
性であるもの、または、処理して、例えば親水性の層を使用して、親水性の表面

を提供できるものである。

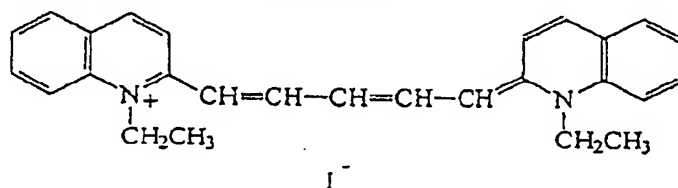
本発明の具体例の一つに相当であり、ポリマー物質の水性現像剤溶解性を減少させ、電磁線吸収化合物ともなりうる化合物は、600nmより長波長で吸収するもので、好ましくはシアニン染料、および最も好ましくはキノリニウムシアニン染料である。

かかる化合物例としては：

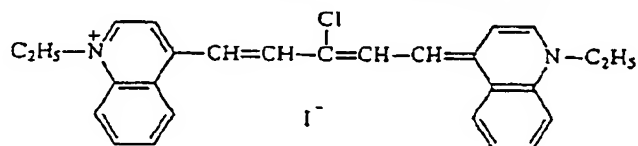
2-[3-クロロ-5-(1-エチル-2(1H)-キノリニリデン)-1,3-ペンタジエニル]-1-エチルキノリニウム臭化物



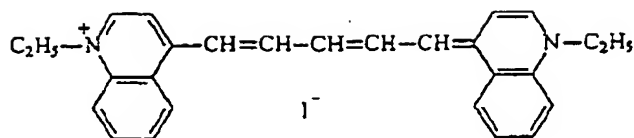
1-エチル-2-[5-(1-エチル-2(1H)-キノリニリデン)-1,3-ペンタジエニル]キノリニウム沃化物



4-[3-クロロ-5-(1-エチル-4(1H)-キノリニリデン)-1,3-ペンタジエニル]-1-エチルキノリニウム臭化物



染料D；1-エチル-4-[5-(1-エチル-4(1H)-キノリニリデン)-1,3-ペンタジエニル]キノリニウム沃化物



電磁線吸収化合物ともなる可逆不溶化化合物は、組成物総量の、少なくとも1%、好ましくは少なくとも2%、好ましくは25%まで、より好ましくは15%までからなることが適当である。可逆不溶化化合物の好ましい重量範囲は組成物総重量の2-15%と表してもよい。

支持体として使用できるベースは好ましくは、電磁線感応組成物をコートできるものとして、またプリンティングの背景として機能する支持材表面として、リソグラフィックの技術分野においてよく知られている通常の陽極酸化、研削仕上げおよび後陽極酸化処理がなされているアルミニウムプレートである。

本発明の方法に使用できる別のベース材料はプラスチック材料ベースまたは写真産業で使用されているような加工紙ベースである。特に有用なプラスチック材料ベースは下塗りされその表面が親水性にされているポリエチレンテレフタレートである。また、コロナ放電処理されている、いわゆる樹脂コートされた紙も使用できる。

本発明の方法に使用できるレーザーの例は、600nmと1100nmとの間で発する半導体ダイオードレーザーを含む。係るものとして1064nmを発するNd:YAGレーザーが挙げられるが、（その電磁線が組成物に吸収される）十分なイメージングパワーがあればいかなるレーザーでも使用できる。

本発明の組成物は、リソグラフィックプレート組成物の多くに存在するように、安定添加剤、不活性着色剤、別の不活性ポリマーバインダー等の他の成分を含有していてもよい。

好ましくは本発明の感熱性組成物はUV感応化合物を含有しない。しかしながら、他の成分の存在によりUV活性化されないUV感応成分、例えば不活性UV吸収染料またはUV吸収最表面層が存在してもよい。

ここに記載されている本発明および具体例のいずれの面のいずれの特徴もこ

ここに記載されているいかなる発明または具体例の他のいかなる面のいかなる特徴と組み合わせてもよい。

以下の実施例は、上記した本発明の種々の面を示すものとしてさらに役に立つ。

以下の製品は、次のものをいう：

樹脂A：LB6564ーベークライト（Bakelite）により販売されているフェノール／クレゾールノボラック樹脂、

樹脂B：R17620ービーピーケミカルズ社（B. P. Chemicals Ltd.）により販売されているフェノール／ホルムアルデヒドレゾール樹脂、

樹脂C：SMD995ー英国、ウォルヴァハンプトンにあるシュネクタデーミッドランド社（Schneectady Midland Ltd.）社により販売されているアルキルフェノール／ホルムアルデヒドレゾール樹脂、

樹脂D：マルカ リンカー（Maruka Lyncur）M(S-2)ー日本、東京にある丸善石油化学社（Maruzen Petrochemical Co. Ltd）により販売されているポリ（ヒドロキシスチレン）樹脂、

樹脂E：ロナコート（Ronacoat）300ースイス、プラッテルン（Pratteln）にあるローナー（Rohner）社により販売されているジメチルマレイイミドベースのポリマー、

樹脂F：ガントレッツ エーエヌ（Gantrez An）119ー英国、ギルドフォードにあるガフ ケミカルズ（Gaf Chemicals）社により販売されているメチルビニルエーテルー無水マレイン酸共重合体、

樹脂G：SMA2625Pー英国、ニューベリーにあるエルフ アトケム ユーケー（Elf Atochem UK）社より販売されているスチレン無水マレイン酸ハーフエステル、

樹脂H：セルロース アセテート プロピオネート（分子量：75000、アセテート2.5%およびプロピオネート45%ないし49%を含有）、アメリカ合衆国、ロチェスターにあるイーストマン ファイン ケミカルズ社により販売。

露光テスト方法



イメージ形成されるコートされた支持体を105mm直径の円にカットし、100ないし2500 r p mの一定速度で回転できるディスクの上に載置した。回転ディスクに隣接して、変換テーブルにレーザービーム源を保持させ、レーザービームをコートされた支持体に普通に当て、一方、変換テーブルを回転ディスクに関して直線に放射状に動かした。

使用したレーザーは10ミクロン解像に焦点を合わせたシングルモード830nm波長200 mWレーザーダイオードであった。

露光イメージは螺旋状であり、螺旋の中心における像は、スローなレーザースキャニング速度と長い露光時間を表しており、螺旋の外側エッジは速いスキャニング速度と短い露光時間を表していた。イメージングエネルギーはイメージが形成された直径の測定から引き出した。

本露光システムにより出されうる最小のエネルギーは、2500rpmで1 5 0 mJ / cm<sup>2</sup>である。

比較例 C 1 ないし C 5 および実施例 1 ないし 9

全実施例のコーティング配合物は1-メトキシプロパン-2-オール溶液として調製された。ただし、実施例 4, 5 および 8 は1-メトキシプロパン-2-オール / DMF 40 : 60 (v : v) 溶液として調製し、実施例 7 は1-メトキシプロパン-2-オール / DMF 35 : 65 (v : v) 溶液として調製した。使用した支持体は電気研磨(electrograin)、陽極酸化および無機フォスフェート水溶液で後処理したアルミニウムの0.3mmシートであった。

コーティング溶液を線巻きバーの手段で支持体上にコートした。溶液濃度は、3分間オーブン中100℃で乾燥後、1.3 g / m<sup>2</sup>のコーティング重量を有する所定の乾燥フィルム組成物となるように選択した。

	比較例				
	C 1	C 2	C 3	C 4	C 5
成分	重量部				
樹脂 A	100	95.7	90	90	90
染料 B		4.25	4	4	4
安息香酸			6		
p-ニトロフェノール				6	
3',3'',5',5''-テトラフッロモフェニルフタレイン					6

	実施例								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
成分	重量部								
樹脂 A	86	90	90	90	90	90	90	90	90
染料 B	4	4	4	4	4	4	4	4	4
染料 A	10								
1-エチル-4-メチルピリニウムフロミド		6							
モノリン C			6						
ベンゾチアゾリウム A				6					
ベンゾチアゾリウム B					6				
セチルピリニウムフロミド						6			
エチルハイドロゲンジフロミド							6		
セチルイミド								6	
クリスタルバイオレット									6

ベンゾチアゾリウム A は、3-エチル-2-[3-エチル-2(3H)-ベンゾチアゾリリデン]-2-メチル-1-プロペニル] ベンゾチアゾリウム臭化物である。

ベンゾチアゾリウム B は 3-エチル-2-メチルベンゾチアゾリウム臭化物である。

プレートは下記の適当な水性現像溶液を使用して、30秒水性現像溶液に浸漬させることにより現像性のテストを行った。

現像剤 A : 14% ナトリウムメタシリケート 5 水和物水溶液。

現像剤 B : 7% ナトリウムメタシリケート 5 水和物水溶液。

下記表は組成物の簡単な現像性テストの結果の一覧表である。

	現像剤 B
比較例	
1 から 5	コーティングはすべて除去された
実施例	
1 から 9	意味のあるコーティング除去は全くなかった

比較例に記載の組成物は現像剤の攻撃に耐性を示していない。実施例 1 ないし 9 に記載の組成物は、本発明に記載されている化合物の使用を通じてポリマー現像剤溶解性を減少する効果を示している。

前記した 830nm レーザーデバイスを使用して、さらにプレートサンプルをイメージ形成した。露光されたディスクは、上記した適当な水性現像剤溶液を使用して 30 秒間水性現像剤溶液中に浸漬して、加工した。そしてプレート感度を決定した。

結果を下記表にまとめてある。

	現像剤 A	現像剤 B
比較例		
1	コーティングは全く保持されなかった	
2	コーティングは全く保持されなかった	
3	コーティングは全く保持されなかった	
4	コーティングは全く保持されなかった	
5	コーティングは全く保持されなかった	
実施例		$\leq 150 \text{ mJ/cm}^2$
1	$\leq 150 \text{ mJ/cm}^2$	
2	$\leq 150 \text{ mJ/cm}^2$	
3	$\leq 150 \text{ mJ/cm}^2$	
4	$\leq 150 \text{ mJ/cm}^2$	
5	$\leq 150 \text{ mJ/cm}^2$	
6	$\leq 150 \text{ mJ/cm}^2$	
7		$\leq 150 \text{ mJ/cm}^2$
8		$\leq 150 \text{ mJ/cm}^2$
9	$\leq 150 \text{ mJ/cm}^2$	

また、実施例 1 に従い製造されたプリンティングプレートを、市場で入手できるイメージセッタ（トレンドセッタ (Trendsetter)、カナダ、バンクーバーにあ

るクレオ プロダクツ (Creo Products) 供給) 上でイメージ形成した。プレートはリソグラフィックプリンティングプレスで少なくとも 10000 枚の良好な

プリントを印刷した。

#### 実施例 10

1-メトキシプロパン-2-オール8.15g、樹脂Aの40%w/w 1-メトキシプロパン-2-オール溶液2.40g、染料A0.12gおよびカーボンブラック50% (w/w) 分散水溶液0.24gを含有する溶液を調製し、実施例1-9に記載したようにコートした。

	実施例 10
成分	重量部
樹脂A	80
染料A	10
カーボンブラック	10

得られたプレートを、前記したイメージングデバイスを使用して830nmの波長の200mWレーザーダイオードを使用してイメージ形成した。次にプレートを30秒間現像剤Bで現像した。適当なイメージを与えるのに要求されるイメージングエネルギー密度は $\leq 150 \text{ mJ/cm}^2$ であった。

また、実施例10に従い製造されたプリンティングプレートを、市場で入手できるイメージセッタ（トレンドセッタ (Trendsetter)、カナダ、バンクーバーにあるクレオプロダクツ (Creo Products) 供給) 上でイメージ形成した。プレートはリソグラフィックプリンティングプレスで少なくとも10000枚の良好なプリントを印刷した。

#### 実施例 11

下記表に記載されている組成物を有するプレート前駆物質を実施例4に記載されているように調製した。

	実施例 11
成分	重量部
樹脂A	90
染料D	10

得られたプレートを、前記したイメージングデバイスを使用して830nmの波長の200mWレーザーダイオードを使用してイメージ形成した。次にプレートを30秒

間現像剤Bで現像した。適当なイメージを与えるのに要求されるイメージングエネルギー密度は $\leq 150 \text{ mJ/cm}^2$ であった。

また、実施例11に従い製造されたプリンティングプレートを、市場で入手できるイメージセッタ（トレンドセッタ(Trendsetter)、カナダ、バンクーバーにあるクレオ プロダクツ (Creo Products) 供給) 上でイメージ形成した。プレートはリソグラフィックプリンティングプレスで少なくとも10000枚の良好なプリントを印刷した。

#### 実施例12-18

コーティング配合物は1-メトキシプロパン-2-オール溶液として前記したように調製された。ただし、実施例16は1-メトキシプロパン-2-オール/D MF 80:20 (v:v) 溶液として調製した。

配合物を実施例1-9に記載したようにコートし、次の表に記載したような乾燥フィルム組成物を提供した。

	実施例						
	12	13	14	15	16	17	18
成分	重量部						
クリスタルバイオレット	6	6	6	6	6	6	6
染料C	4	4	4	4	4	4	4
樹脂A		45					
樹脂B	90						
樹脂C		45					
樹脂D			90				
樹脂E				90			
樹脂F					90		
樹脂G						90	
樹脂H							90

次にプレートサンプルを前記したように830nmレーザーデバイスを使用してイメージ形成した。露光されたディスクを適当な時間、上記したように、そして下記するように、適当な水性現像剤に浸漬し加工した。次に、プレート感度を決定した。結果を以下の表にまとめた。

現像剤C：15%β-ナフチルエトキシレート、5%ベンジルアルコール、2%ニトリロー三酢酸三ナトリウム塩、78%水

現像剤 D : 3 %  $\beta$ -ナフチルエトキシレート、1 % ベンジルアルコール、2 %  
ニトリロー三酢酸三ナトリウム塩、94 % 水

現像剤 E : 1.5 %  $\beta$ -ナフチルエトキシレート、0.5 % ベンジルアルコール、1  
% ニトリロー三酢酸三ナトリウム塩、97 % 水

	現像剤	時間/秒	感度
実施例			
1 2	B	9 0	2 4 8 mJ/cm <sup>2</sup>
1 3	A	9 0	2 7 7 mJ/cm <sup>2</sup>
1 4	C	4 5	2 7 7 mJ/cm <sup>2</sup>
1 5	D	5	2 5 3 mJ/cm <sup>2</sup>
1 6	E	6 0	4 6 1 mJ/cm <sup>2</sup>
1 7	D	9 0	3 0 0 mJ/cm <sup>2</sup>
1 8	A	1 2 0	7 0 0 mJ/cm <sup>2</sup>

#### 実施例 19-30

コーティング配合物は 1-メトキシプロパン-2-オール溶液として前記した  
ように調製された。ただし、実施例 26 は 1-メトキシプロパン-2-オール/D  
MF 50 : 50 (v : v) 溶液として調製した。

配合物を実施例 1-9 に記載したようにコートし、次の表に記載したような乾  
燥フィルム組成物を提供した。

	実施例											
	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
成分	重量部											
染料B	4	4	4	4	4	4	4	4				
染料C									4	4	4	4
樹脂A	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90
$\alpha$ -ナフトラ ホ <sup>ン</sup>	6											
$\beta$ -ナフトラ ホ <sup>ン</sup>		6										
フラホ <sup>ン</sup>			6									
キサント <sup>ン</sup>				6								
フラハ <sup>ン</sup>					6							
ヘ <sup>ン</sup> リ <sup>ン</sup> フェ ノ <sup>ン</sup>						6						
2,3-シ <sup>ン</sup> フェ ニル-1-イン デ <sup>ン</sup> ノ <sup>ン</sup>							6					
N-(4-フ <sup>ロ</sup> モ フ <sup>チ</sup> ル)フタ ルイミト <sup>ン</sup>								6				
フェナントレン キノ <sup>ン</sup>									6			
アクリシ <sup>ン</sup> オ レンシ <sup>ン</sup> ハ <sup>ン</sup> ス (CI ソル ベ <sup>ン</sup> トオレン シ <sup>ン</sup> 15)										6		
p-トルエンスル ホニルクロライ ト <sup>ン</sup>											6	
エチル-p-トル エンスルホネ <sup>ー</sup> ト												6

次にプレートサンプルを前記したように830nmレーザーデバイスを使用してイメージ形成した。露光されたディスクを適当な時間、適当な水性現像剤に浸漬し加工した。次に、プレート感度を決定した。結果を以下の表にまとめた。

	現像剤	時間/秒	感度
実施例			
1 9	A	3 0	$\leq 1 5 0 \text{ mJ/cm}^2$
2 0	A	3 0	$\leq 1 5 0 \text{ mJ/cm}^2$
2 1	A	3 0	$2 9 0 \text{ mJ/cm}^2$
2 2	A	3 0	$\leq 1 5 0 \text{ mJ/cm}^2$
2 3	A	3 0	$\leq 1 5 0 \text{ mJ/cm}^2$
2 4	B	3 0	$2 2 0 \text{ mJ/cm}^2$
2 5	B	3 0	$\leq 1 5 0 \text{ mJ/cm}^2$
2 6	B	1 5	$\leq 1 5 0 \text{ mJ/cm}^2$
2 7	B	6 0	$2 5 0 \text{ mJ/cm}^2$
2 8	A	9 0	$2 5 0 \text{ mJ/cm}^2$
2 9	B	1 0	$4 0 0 \text{ mJ/cm}^2$
3 0	B	6 0	$2 5 0 \text{ mJ/cm}^2$

### 実施例30

コーティング配合物は1-メトキシプロパン-2-オール溶液として前記したように調製された。配合物を実施例1-9に記載したようにコートし、次の表に記載したような乾燥フィルム組成物を提供した。

	実施例 3 1
成分	重量部
樹脂 A	9 0
染料 C	4
クリスタルバイオレット	6

プレートサンプルに、311℃でウエラー ソルダーリング アイロン イーシ(Weller Soldering Iron EC)2100Mから出された熱をかけた。プレート表面上のそのソルダーリング アイロンの動作速度を下記の表に記述している。露光されたプレートサンプルを60秒間現像剤Aに浸漬して加工した。結果を下記表にまとめている。



プレート表面上の溶ダ リング アイロンの移動 速度/ $\text{cm s}^{-1}$	熱をかけたところ	現像性テスト結果
1	プレートのコートされた 面	熱をかけられた領域にお いてコーティングがすべ て除去された
10	プレートのコートされた 面	熱をかけられた領域にお いてコーティングがすべ て除去された
20	プレートのコートされた 面	熱をかけられた領域にお いてコーティングがすべ て除去された
50	プレートのコートされた 面	熱をかけられた領域にお いてコーティングがすべ て除去された
1	プレートの裏面、すなわ ちアルミニウム支持体の 直接上	熱をかけられた領域にお いてコーティングがすべ て除去された
10	プレートの裏面、すなわ ちアルミニウム支持体の 直接上	熱をかけられた領域にお いてコーティングがすべ て除去された

本明細書においては、色々な箇所でUV光に言及している。当業者であればUV光の代表的波長域を承知している。しかし、疑義を避けるために、UVは代表的には190nm—400nmの波長範囲を有している。

本明細書（添付している請求の範囲、要約および図面を含め）に記載されているすべての特徴、および／または記載されている方法またはプロセスの総てのステップは、少なくともいくつかのそのような特徴および／またはステップが相互に排他的である組み合わせを除いて、いかなる組み合わせにおいて組み合わせてもよい。

本明細書（添付している請求の範囲、要約および図面を含め）に記載されている各特徴は、そうでないと明言されていなければ、同じ、等価または類似の目的に利用できる他の特徴で置換してもよい。

本発明は前述の具体例に限定されるものではない。本発明は、本明細書（添

付している請求の範囲、要約および図面を含め）に記載されている特徴のいかなる新規なもの、あるいはいかなる新規な組み合わせ、または記載されている方法

またはプロセスのステップのいかなるものあるいはいかなる新規な組み合わせにも及ぶものである。

## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No. PCT/GB 97/01117		
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 6 B41C1/10 B41M5/36		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 B41C B41M		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages Relevant to claim No.	
X	US 4 708 925 A (NEWMAN STEPHEN) 24 November 1987 cited in the application see example 35 ---	1
X	GB 1 245 924 A (AGFA-GEVAERT) 15 September 1971 cited in the application see examples 3,28 ---	1,37
X	DE 19 15 273 A (AGFA-GEVAERT) 2 October 1969 see examples 3,4 ---	1,37
X	EP 0 631 189 A (AGFA GEVAERT NV) 28 December 1994 see page 6, line 7 - line 13 --- -/--	1,37
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.		<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubt on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 4 September 1997	Date of mailing of the international search report 24.09.97	
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Telex 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016	Authorized officer Heywood, C	

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/GB 97/01117

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 652 483 A (MINNESOTA MINING & MFG) 10 May 1995 cited in the application see the whole document ---	1-41
A	US 5 491 046 A (DEBOER CHARLES D ET AL) 13 February 1996 cited in the application see the whole document ---	1-41
A	US 5 372 997 A (HALEY NEIL F ET AL) 13 December 1994 cited in the application see the whole document ---	1-41
A	GB 2 082 339 A (HORSELL GRAPHIC IND LTD) 3 March 1982 cited in the application see the whole document -----	1-41

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Internat. Application No  
PCT/GB 97/01117

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4708925 A	24-11-87	NONE	
GB 1245924 A	15-09-71	BE 721468 A	27-03-69
		DE 1797415 A	19-08-71
		FR 1588977 A	16-03-70
		US 3628953 A	21-12-71
DE 1915273 A	02-10-69	BE 730312 A	24-09-69
		FR 2004821 A	05-12-69
		GB 1260662 A	19-01-72
		NL 6904554 A	25-08-69
		US 3645733 A	29-02-72
EP 0631189 A	28-12-94	JP 7020630 A	24-01-95
EP 0652483 A	10-05-95	CN 1117921 A	06-03-96
		JP 7186562 A	25-07-95
US 5491046 A	13-02-96	NONE	
US 5372907 A	13-12-94	EP 0625728 A	23-11-94
		JP 7020629 A	24-01-95
		US 5340699 A	23-08-94
		US 5372915 A	13-12-94
GB 2082339 A	03-03-82	NONE	

## フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6	識別記号	F I	
C 0 8 L 101/00		C 0 8 L 101/00	
G 0 3 F 7/039	5 0 1	G 0 3 F 7/039	5 0 1

(31) 優先権主張番号 P C T / G B 9 6 / 0 1 9 7 3  
 (32) 優先日 1996年8月13日  
 (33) 優先権主張国 世界知的所有権機関 (WO)  
 (31) 優先権主張番号 9 7 0 0 8 8 4 . 1  
 (32) 優先日 1997年1月17日  
 (33) 優先権主張国 イギリス (GB)  
 (81) 指定国 E P (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), AU, BR, CA, CN, CZ, GB, IL, JP, KR, NO, NZ, PL, RU, US, VN  
 (72) 発明者 ライリー、デイビッド・スティーブン  
 イギリス、エルエス27・7 ジェイジー、リーズ、モーリー、ギルダーサム、リーズデイル・ドライブ8、リードデイル8番  
 (72) 発明者 ホアー、リチャード・デイビッド  
 イギリス、ダブリューエフ17・9 ピーエックス、ウエスト・ヨークシャー、バットリー、バーストール、ゲルダード・ロード52番  
 (72) 発明者 モンク、アラン・スタンリー・ビクター  
 イギリス、ダブリューエイ5・3 イーエイ、チェシャー、ウォーリントン、グレート・サンキー、パーク・ロード73番